

A4

4/5/1 (Item 1 from file: 351)

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011678995

WPI Acc No: 1998-095904/199809

XRAM Acc No: C98-031910

XRPX Acc No: N98-076875

**Anti-corrosion property improvement method for structural materials of nuclear reactor pressure vessels - involves metallising surface of structural material with metallisation material containing penta-valent elements by plasma spraying**

Patent Assignee: ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND (ISHI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9324253	A	19971216	JP 96141997	A	19960604	199809 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96141997 A 19960604

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9324253	A		4	C23C-004/06	

Abstract (Basic): JP 9324253 A

The method involves adding 0.01-0.2 wt% of pentavalent elements such as niobium, titanium oxide to a metallisation material. A metallised film is formed on the surface of the structural material by plasma spraying process or by an atmospheric pressure plasma spraying method using the metallisation material obtained from the pentavalent elements.

ADVANTAGE - Metallises component material with titanitic acid compound semiconductor to be interposed between surface of component material and others such as stainless steel and inconel structural materials. Facilitates use of optical electrode process. Eliminates adverse influence on attachment posture of component material due to application of metallisation. Inhibits secular change of semiconductor without limiting to installation environment of structural material characteristic. Obtains anti-corrosion effect for long period of time. Improves anti-corrosive property.

Dwg.0/3

Title Terms: ANTI; CORROSION; PROPERTIES; IMPROVE; METHOD; STRUCTURE; MATERIAL; NUCLEAR; REACTOR; PRESSURE; VESSEL; METALLISE; SURFACE; STRUCTURE; MATERIAL; METALLISE; MATERIAL; CONTAIN; PENTA; VALENCE; ELEMENT; PLASMA; SPRAY

Derwent Class: K05; M13; M14; P55

International Patent Class (Main): C23C-004/06

International Patent Class (Additional): B23K-009/00; B23K-009/04; B23K-010/02; B23K-035/30; G21D-001/00

File Segment: CPI; EngPI

4/5/2 (Item 1 from file: 347)

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO &amp; JAPIO. All rts. reserv.

05709453 \*\*Image available\*\*

CORROSION PROTECTION METHOD FOR STRUCTURAL MATERIAL, AND MATERIAL USED FOR CORROSION PROTECTION

PUB. NO.: 09-324253 JP 9324253 A]

PUBLISHED: December 16, 1997 (19971216)

INVENTOR(s): KUBOTA NOBUHIKO

AYABE TSUNEO

APPLICANT(s): ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD [000009] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 08-141997 [JP 96141997]  
FILED: June 04, 1996 (19960604)  
INTL CLASS: [6] C23C-004/06; B23K-009/00; B23K-009/04; B23K-010/02;  
B23K-035/30; G21D-001/00  
JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 12.5 (METALS -- Working);  
23.1 (ATOMIC POWER -- General)  
JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R115 (X-RAY APPLICATIONS)

## ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To apply corrosion protection treatment independently of the shape, material, and attaching position of a structural member, to improve a corrosion protective effect, and to prevent the occurrence of secular change in the characteristic of a titanium oxide semiconductor by forming a plasma sprayed coating, where a pentavalent element such as Nb is added, on the surface of a nuclear reactor internal structural material.

SOLUTION: A material, prepared by doping a  $\text{TiO}(\text{sub } 2)$  powder (10-40. $\mu\text{m}$  grain size) with 0.01-0.2wt.% of pentavalent element such as Nb, is used as a thermal spraying material. This thermal spraying material is thermally sprayed onto a structural material by means of plasma thermal spraying or atmospheric pressure plasma spraying, by which a corrosion protective film is formed. As to the formation of the film, a  $\text{TiO}(\text{sub } 2)$  powder (30-70. $\mu\text{m}$  grain size), after regulation by a thermal spraying material feeding means, is fed together with carrier gas to a plasma thermal spraying device, formed into plasmic state, and thermally sprayed, or a  $\text{TiO}(\text{sub } 2)$  powder (10-40. $\mu\text{m}$  grain size) after regulation, is liquefied, formed into misty state by a mist-generating means 6, fed to a plasma thermal spraying device 7, and formed into a plasma stream P to form a titanium oxide semiconductor layer Y on the surface of the structural material X in the air.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-324253

(43)公開日 平成9年(1997)12月16日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 4/06			C 2 3 C 4/06	
B 2 3 K 9/00	5 0 1	8509-4E	B 2 3 K 9/00	5 0 1 S
9/04		8509-4E	9/04	N
10/02	5 0 1	8509-4E	10/02	5 0 1 A
35/30	3 4 0		35/30	3 4 0 Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-141997

(22)出願日 平成8年(1996)6月4日

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 久保田 伸彦

神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石

川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 綾部 統夫

神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石

川島播磨重工業株式会社技術研究所内

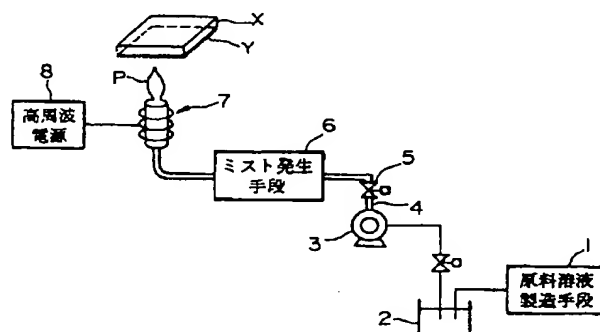
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 構造材の防食方法及び防食に使用される材料

(57)【要約】

【課題】 構造材の形状、材質や取付姿勢に左右されることなく防食処理を施すとともに、構造材の設置環境に制限されずに、半導体特性の経年変化の発生を抑制する。

【解決手段】  $TiO_2$  にNb等の5価の元素を望まししくは0.01~0.2重量%添加したものを溶射材とし、プラズマ溶射法や大気圧プラズマスプレー法により、構造材の表面に溶射して成膜し、構造材の防食性を向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造材(X)の防食性を向上させる方法であって、TiO<sub>2</sub>にNb等の5価の元素を0.01～0.2重量%添加したものを溶射材とし、プラズマ溶射法や大気圧プラズマスプレー法により、構造材の表面に溶射して成膜することを特徴とする構造材の防食方法。

【請求項2】 構造材(X)が、ステンレス鋼、鉄系金属、ニッケル基合金等の金属であることを特徴とする請求項1記載の構造材の防食方法。

【請求項3】 構造材(X)の表面に溶着によりチタン酸化物半導体層(Y)を形成する材料であって、TiO<sub>2</sub>にNb等の5価の元素を0.01～0.2重量%添加してなる構造材の防食材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、原子炉構造材及びその防食方法に係り、特に構造材に対して、光電極反応を利用して防食を行なう技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】水を冷却材としている軽水炉では、炉心を囲んでいる原子炉圧力容器の内部構造物の大部分が、高温状態の原子炉冷却水中に配されるため、構成材料の品質管理について格別な配慮が必要である。

【0003】原子炉構造材の防食に関連する技術として、特開平07-012056号公報「原子炉構造材及びその防食方法」が提案されている。該技術では、放射光の照射雰囲気中に晒される構造材の表面に、チタン酸化物半導体層を一体に配する技術を適用し、還元雰囲気中で構造材の表面にチタン酸化物の粉末溶射を行なうことにより、酸素欠損構造を有するチタン酸化物半導体層を一体に形成するようにしている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、原子炉の内部構造物の全域あるいは一般の構造物に対して防食性を高める場合には、構造材に対するチタン酸化物半導体層の形成技術を確保することや、特殊性を持たない通常の作業雰囲気中で、効率よく対策作業を実施し得るものであることが望ましい。

【0005】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、以下の目的を達成するものである。

①構造材の形状、材質や取付姿勢に左右されることなく、防食処理を施すこと。

②構造材の設置環境に制限されずに、半導体特性の経年変化の発生を抑制すること。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】構造材の防食性を向上させる手段として、TiO<sub>2</sub>にNb等の5価の元素を望ましくは0.01～0.2重量%添加したものを溶射材とし、プラズマ溶射法や大気圧プラズマスプレー法により、構造材の表面に溶射して成膜する。構造材が金属で

ある場合は、ステンレス鋼、鉄系金属、ニッケル基合金等に適用され、構造材が非金属である場合であっても、SiO<sub>2</sub>等の酸化物表面に適用される。TiO<sub>2</sub>は、粉末状のものを0.1規定の硝酸溶液で液状化し、ミスト状としたものをプラズマ流に乗せて目的とする構造材の表面に溶射する技術が有効である。5価の元素の添加量は、1.0%未満とする必要があり、添加量の下限は、TiO<sub>2</sub>が半導体の特性を保持し得る程度であり、TiO<sub>2</sub>や5価の元素の粒度を勘案して設定される。また、TiO<sub>2</sub>や5価の元素は、純度が高く不純物を含まないことが好ましい。溶射により得られた半導体層は、光電極反応を利用して防食が行なわれる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る構造材の防食方法及び防食に使用される材料の実施形態について、図1及び図2に基づいて説明する。

【0008】図1は、プラズマ溶射法により、構造材Xの表面に所望機能を有する例えば厚さ100～500μm程度のチタン酸化物半導体層Yを形成する第1実施形態を示している。

【0009】図1の第1実施形態にあつては、原料溶液製造手段1において、純度が例えば99.99%級のTiO<sub>2</sub>の粉末(粒度:10～40μm)に、5価の金属元素であるNbを0.01～0.2重量%ドープしたものを作成し、これを例えば0.1規定の硝酸溶液で液状化したものを溶液貯留槽2に一次貯留するとともに、移送ポンプ3の作動により溶液供給管4及び制御弁5を経由して、ミスト発生手段(例えばネブライザー)6に送り込んでミスト状としたものを、プラズマ発生手段(プラズマ溶射装置)7に供給し、高周波電源8から給電して高周波コイルの駆動によりプラズマ流Pとし、大気雰囲気下で距離100～120mm離れた構造材Xの表面に溶射付着させ、厚さ100～500μm程度のチタン酸化物半導体層Yを形成するものである。

【0010】図2は、プラズマ発生手段(プラズマ溶射装置)10を使用して、構造材Xの表面にチタン酸化物半導体層Yを形成する第2実施形態を示している。該プラズマ溶射装置10では、キャリアガス供給手段11で生成したArガス(流量:40リットル/分)とH<sub>2</sub>ガス(流量:1～13リットル/分)とを、キャリアガス供給口12からプラズマ発生部13に供給してプラズマ化するとともに、溶射材供給手段14で調整したTiO<sub>2</sub>粉末(粒径:30～70μm)を溶射材供給口15から供給してプラズマ流Pに乗せ、距離120mm離れた構造材Xの表面に溶射付着させ、厚さ100～500μm程度のチタン酸化物半導体層Yを形成するものである。この際のプラズマ発生手段10の出力は、600アンペア、70ボルトに設定した。

【0011】また、チタン酸化物半導体層Yの付着及び溶着性を向上させるための前処理として、ショットブラ

スト処理を実施した。該ショットブラスト処理では、構造材Xの表面を1 $\mu$ m程度研削して、酸化皮膜や不働態化皮膜を除去するようにした。

【0012】このような処理を施した原子炉構造材（チタン酸化物半導体層Yを付着した構造材X）であると、原子炉を運転状態にすると、構造材Xが炉心2から発生する大量の放射線やチェレンコフ放射光により照射され、光電極反応である非消耗型のアノード反応を生じて、チタン酸化物半導体層Y近傍の構造材Xの表面の腐食電位を下げ、金属が腐食され難い条件、防食効果が出現すると期待される。

【0013】図3は、光電極反応の実施例を示すもので、Nbを1重量%以下添加したTiO<sub>2</sub>をSUS304材に、100～500 $\mu$ m溶射したものについて、紫外線を20時間照射した場合の電位の変化を示している。Nbの添加の有無及び添加量の変動による比較では、紫外線照射開始後に、三つのTiO<sub>2</sub>半導体層の電位が顕著に低下する結果が得られ、20時間の紫外線照射の停止後に、それぞれ電位が回復している。これらのTiO<sub>2</sub>半導体材料間の相対比較をすると、Nbの添加量が0.05重量%であるときに電位低下が顕著になる傾向を示した。また、Nbの添加量を0.01重量%程度まで減らしたものについても検討したところ、それぞれ効果が認められたが、添加量が少なくなるにつれて電位変化が不安定になる現象が現れた。これは、Nb添加量の減少により、TiO<sub>2</sub>半導体層の導電性が低下するためと考えられる。

【0014】また、TiO<sub>2</sub>の純度を99.6%ないし99.99%の範囲で変えても有意義差が認められず、そして、通常の紫外線よりも波長の短い放射線、例えばX線やかつそれよりも波長の短い放射線であっても、光電極反応が発生することが確認された。したがって、構造材Xが原子炉構造材であって、炉心から大量の放射線やチェレンコフ放射光が発生する場合における防食効果が期待できる。

【0015】

【発明の効果】本発明に係る構造材の防食方法及び防食に使用される材料を適用することにより、以下の効果が得られる。

(1) プラズマ溶射法等に基づき構成材にチタン酸化物半導体を溶射することにより、構成材として使用されるステンレス鋼、インコネル材等の金属構成材その他の

構成材の表面に、チタン酸化物を介在させて、光電極反応を利用して防食性を付与することができる。

(2) 溶射技術の応用により、構成材の形状、材質や取付姿勢に左右されることなく防食処理を施すことができる。

(3) TiO<sub>2</sub>を硝酸溶液で液状化し、ミスト状としたものをプラズマ流に乗せて目的とする構成材の表面にチタン酸化物半導体層を溶着することにより、溶着性を高めて構成材の設置環境に制限されずに、半導体特性の経年変化の発生を抑制することができる。

(4) 5価の金属元素を微量添加することによりチタン酸化物半導体化して、長期間にわたって防食効果を得ることができる。

(5) 溶射により得られた半導体層は、原子炉から照射される放射線等に基づく光電極反応を利用して、原子炉の運転中の長期間にわたって原子炉構造材の防食性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る構造材の防食方法及び防食に使用される材料の第1実施形態を示す結線図である。

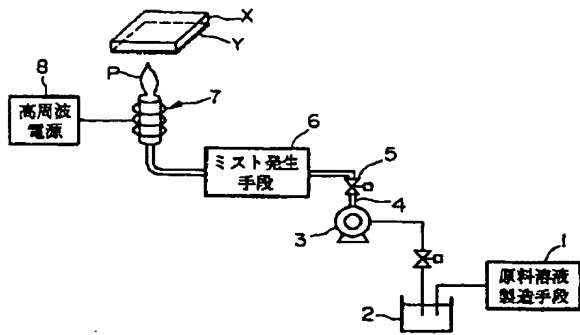
【図2】本発明に係る構造材の防食方法及び防食に使用される材料の第2実施形態を示す結線図である。

【図3】光電極反応の実施例における紫外線照射による時間-電位関係曲線図である。

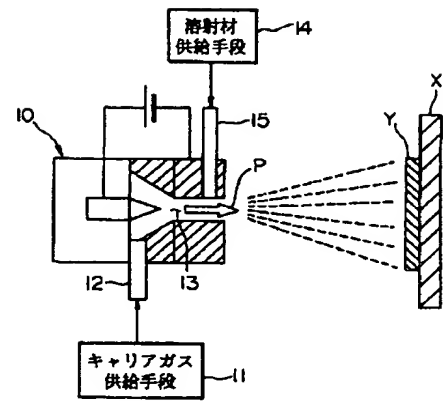
【符号の説明】

- X 構造材
- Y チタン酸化物半導体層
- 1 原料溶液製造手段
- 2 溶液貯留槽
- 3 移送ポンプ
- 4 溶液供給管
- 5 制御弁
- 6 ミスト発生手段
- 7 プラズマ発生手段（プラズマ溶射装置）
- 8 高周波電源
- 10 プラズマ発生手段（プラズマ溶射装置）
- 11 キャリアガス供給手段
- 12 キャリアガス供給口
- 13 プラズマ発生部
- 14 溶射材供給手段
- 15 溶射材供給口
- P プラズマ流

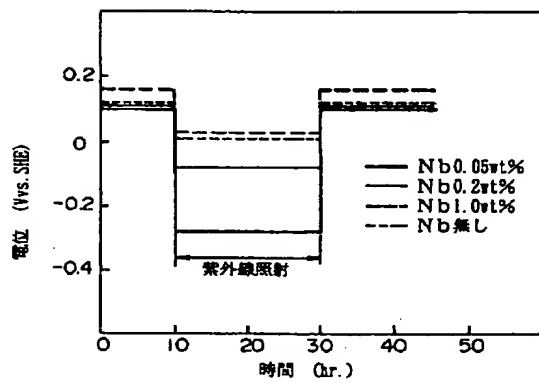
【図 1】



【図 2】



【図 3】

紫外線照射時のTiO<sub>2</sub>のNb添加量による電位降下量変化

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

G 2 1 D 1/00

識別記号

庁内整理番号

F I

G 2 1 D 1/00

技術表示箇所

W